УДК 523.684

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕКТИТОВ В ИНТЕРЕСАХ КОСМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

В.И. Отмахов, Н.В. Варламова, А.Н. Мананков, Т.В. Лапова

Томский государственный университет
E-mail: otmahov2004@mail.ru

С помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа, ИК-спектроскопии и ЭПР исследованы особенности химического состава и структуры стеклообразных материалов «астроблем». Исследования проводились с целью установления отличия природы тектитов и импактитов от земных вулканических стекол и обоснования условий их генезиса связанного с «астроблемами». В результате проведенных исследований доказана связь исследуемых материалов с космическими явлениями, предположительно с падением крупных метеоритов, комет либо астероидов, а также показана возможность их использования в качестве индикаторов «астроблем».

Введение

На поверхности Земли в настоящее время известно около 170 крупных древних метеоритных кратеров. Доказано, что такие кратеры возникают при столкновении Земли с астероидами и кометами, и называются они астроблемами. Термин «*астроблема*» образован из греческих корней и означает «звездная рана» [1]. Кометы, наряду с астероидами представляют потенциальную угрозу для нашей планеты [2]. В связи с этим, все сведения о падении метеоритов, астероидов и комет на землю, исследование структуры, состава и свойств остатков космических тел, установление времени падения на землю и размах предполагаемых катастроф, являются полезными и могут быть использованы для космического мониторинга.

В данной работе исследованы образцы тектитов и импактитов (из кратеров «астроблем») с полуострова Индокитай и урочища Жаманшин (Казахстан), из коллекции профессора Э.П. Изоха (институт геологии и геофизики СО РАН) и профессора Ле Дык Ан (главное геологическое управление Вьетнам), а также для сравнения изучались магматические вулканические породы Камчатки из коллекции проф. Томского государственного университета А.В. Мананкова.

Исследования проводились с целью установления отличия природы тектитов и импактитов от земных вулканических стекол и обоснования условий генезиса, связанного с «астроблемами».

Объекты исследования

Тектиты – кислые стекла, резко отличающиеся от земных вулканических или импактных стекол. Это аморфные образования нетехногенного происхождения с небольшим диапазоном колебания состава, содержащие от 68...82 мас. % SiO_2, от 10...15 мас. % Al_2O_3 и чрезвычайно мало воды, около 0,02 мас. %. Тектиты представляют собой хорошо проплавленные природные стекла черного, а иногда темно-зеленого цвета. В отличие от других естественных стекол (обсидианов и фульгуритов) не содержат включений микрокристаллов и разнообразны по форме. В химическом отношении они не напоминают ни одну из общеизвестных земных и внеземных веществ. Поверхности многих образцов носят следы воздействий высокоскоростных газовых потоков. Ряд петрографических и химических особенностей указывает на то, что они образовались в результате высокотемпературного плавления (более 2000 K), причем охлаждение расплава носило скоротечный характер [3].

За последние сто лет были высказаны самые разнообразные предположения о происхождении тектитов. Они считались следствием разряда молний, конденсации вещества в хвосте кометы при сближении с Землей, отделения от материнского метеорита при прохождении через атмосферу, падения собственно метеоритов, т. е. остатков планеты земного типа имевшей кислую оболочку, извержения лунного вулкана, удара о Луну метеорита или кометы, удара о земную поверхность метеорита, кометы или даже сгустка антиматерии, наконец, действия неизвестных ядерных или электрических явлений. Также предполагается, что тектиты представляют собой материал ядра кометы, экранированный льдом и замерзшими газами. Комета прошла через атмосферу, ледяная оболочка испарилась, а силикатная составляющая выпала на Землю, образовав тектитное поле [4].

Импактиты (от англ. *Impact* – удар) или, как их еще называют, породы ударного метаморфизма выделяются как самостоятельный тип горных пород наравне с осадочными, магматическими и метаморфическими. Это признание необычных условий их формирования. Дробление, плавление и испарение пород земной коры под действием ударной волны охватывают разные объемы материала в зависимости от состава и свойств пород. При образовании «астроблемы» диаметром 10 км в граните отношение дробленого, расплавленного и испаренного вещества соответствует примерно 100:10:1. Если учесть возможность (и неизбежность) перемешивания этого материала, то станет понятным чрезвычайное разнообразие состава и облика пород ударного метаморфизма. По международной классификации импактитов они делятся на три группы (по составу, строению и степени ударного метаморфизма): импактированные породы – гор-

ные породы, слабо преобразованные ударной волной и сохранившие благодаря этому свои характерные признаки; расплавные породы – продукты застывания импактного расплава; импактные брекчии – обломочные породы, сформированные без участия импактного расплава или с очень небольшим его количеством. При застывании импактного расплава могут образовываться массивные породы, полностью сложенные стеклом – импактные расплавные стекла. Они внешне похожи на вулканические стекла, но имеют специфические отличия от них, выявляющиеся при современных лабораторных методах исследования. Нередко можно встретить пористые разности стекол – импактные пемзы и шлаки [5, 6].

Методы исследования

Химический состав исследуемых стекол осуществлялся с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа на спектрографе ДФС-452 с многоканальным анализатором эмиссионных спектров управляемого программой «АТОМ». Пробоподготовка заключалась в разбавлении пробы буферной смесью графитового порошка с последующей гомогенизацией на каждой стадии разбавления. В качестве стандартов были использованы ГСО № 4166-87-4171-87 (комплект ГСО состава графита СОГ-28). Для анализа Na и K использован метод пламенной фотометрии, а для определения железа (III) комплексонометрический метод с сульфосалициловой кислотой. Вскрытие пробы осуществлялось в платиновой чашке концентрированной серной и 40 % плавиковой кислотами с последующим упариванием на кипящей водяной бане до удаления паров плавиковой кислоты. Анализ редкоземельных элементов осуществлялся с помощью нейтронно-активационного метода в ядерно-геохимической лаборатории ТПУ, работающей на базе исследовательского ядерного реактора НИИ ядерной физики при ТПУ. Использовалась методика традиционного инструментального нейтронно-активационного анализа. Навески исследуемых проб упаковывали в алюминиевую фольгу, помещали в пенал из чистого алюминия, который облучали 24 ч тепловыми нейтронами в реакторе ИРТ-2000, плотность потока $5\cdot10^{12}$ нейтрон/(см$^2\cdot$с). Измерение производили спустя 5, 14 и 30 дн. после конца облучения. Измерения наведенной активности выполнялись на Ge(Li)-детекторе объемом 60 см^3 с анализатором TA-512B.

Для изучения валентного состояния и координационного окружения парамагнитных центров ионов железа применен метод ЭПР. Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра ЭПА-2М модифицированного встроенными рубиновыми стержнями – эталонами интенсивности и магнитного поля.

С помощью ИК-спектроскопии изучены структурные особенности исследуемых стекол. ИК-спектры снимались на спектрометре SPECORD-75. Образцы для съемки ИК-спектров готовились запрессовкой исследуемого вещества в KBr в количестве 6 мг/г при давлении 500 МПа в вакуумной пресс-форме.

Химический состав тектитов, импактитов и обсидианов

Изучение коллекционных космических стекол было начато с установления их полного химического состава. Были исследованы три концентрационных уровня: на первом уровне определялись основные компоненты с концентрациями выше 1 мас. %; на втором примеси с концентрацией от $1\cdot10^{-3}$...1 мас. %; на третьем уровне микропримеси концентрация которых не превышала $1\cdot10^{-3}$ мас. %. Концентрация основных и примесных компонентов определялась с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии, а концентрация микропримесей – нейтронно-активационным методом на ядерном реакторе Томского политехнического университета.

Из табл. 1 видно, что тектиты и импактиты в отличие от вулканических магм (обсидианов) и синтетических стекол содержат очень мало щелочей и являются кислыми стеклами. Можно предположить, что ионы модификаторы Na^+ и K^+, связанные в стекле ионной связью с кремнекислородными тетраэдрами, формирующими полимерную сетку стекла при высоких температурах, испарились до уровня 1...2 мас. %. Такие малые содержания щелочей являются редкостью для земных стекол. Характерной особенностью химического состава тектитов является также высокое соотношение FeO/Fe_2O_3 и K_2O/Na_2O. Судя по химическому составу основных компонентов можно предположить, что тектиты подвергались более высокотемпературному воздействию, чем импактиты и тем более чем обсидианы. Полученные данные по химическому составу тектитов близки к результатам анализа подобных стекол найденных и в других регионах «тектитовых полей» [4], что позволяет их выделить в отдельный класс материалов связанных с «астроблемами».

Химический состав импактитов более разнообразен, в природе встречаются кислые и основные импактные стекла [7, 8], как правило, они имеют следы породы мишени, содержат большее количество щелочей и других оксидов. Анализ примесей показал, что в тектитовых стеклах отмечается повышенное содержание оксидов Ni и Co (табл. 2) по сравнению с импактитами и природными стеклами, это связано, по-видимому, с контаминацией метеоритным веществом. Повышенное содержание Cr по мнению авторов [8] может объясняться участием ультрабазитов в процессах импактогенеза. Из табл. 3 видно, что тектиты имеют повышенное содержание редкоземельных элементов: концентрации La – в 1,5 раза, Ce – в 2 раза, Sc – в 4 раза, Sm – в 1,5...2 раза больше, в сравнении с природными стеклами. Следует отметить также аномально высокое соотношения Th/U, которое лежит в интервале 10...12, тогда как в природных объектах это соотношение близко к 5.

Таблица 1. *Содержание основных элементов в тектитах, импактитах и обсидианах, мас. %*

Шифр пробы	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	Сумма
А-82 (тектит-индошиниты Вьетнама)	77,5	11,0	3,9	0,2	1,8	1,6	0,7	1,4	2,0	100,1
А-81 (тектит-индошиниты Вьетнама)	75,6	11,4	4,3	0,3	1,6	1,7	0,9	1,8	2,3	99,9
Ж-20-5 (тектит-иргизиты Казахстан)	73,2	14.9	6,0	0,1	1,2	1,6	0,6	1,6	2,1	101,3
РИ-1-2 (тектит-иргизиты Казахстан)	73,4	12,8	4,3	0,3	2,0	3,1	0,8	1,2	1,4	99,3
РИ-3 (импактит-жаманшиниты Казахстан)	55,2	19,5	5,4	3,6	8,0	2,0	1,0	3,1	1,4	99,2
Ф-2 (импактит-жаманшиниты Казахстан)	54,3	19,7	6,7	2,3	8,2	2,4	0,6	3,0	1,9	99,1
Буровато-черный обсидиан (Камчатка)	76,1	15,2	2,0	отс.	0,3	0,2	0,1	5,5	0,1	99,4

Погрешность определения не превышает 10 %

Таблица 2. *Содержание примесей в тектитах, и импактитах и обсидианах, мас. %*

Шифр проба	PbO_2	MnO	ZnO	V_2O_5	ZrO_2	Cr_2O_3	NiO	CoO	BaO	B_2O_3
А-82	0,004	0,01	0,18	0,002	0,039	0,059	0,36	0,01	0,06	0,006
А-81	0,006	0,09	0,60	0,002	0,034	0,073	0,40	0,01	0,06	0,006
Ж-20-б	0,006	0,04	0,40	0,006	0,019	0,074	0,16	0,02	0,04	0,006
РИ-1-2	0,005	0,50	0,32	0,001	0,013	0,068	0,20	0,04	0,02	0,004
РИ-3	0,005	0,15	0,71	0,007	0,048	0,012	0,05	0,01	0,03	0,007
Ф-2	0,005	0,12	0,18	0,006	0,028	0,049	0,09	0,01	0,05	0,006
Обсидиан	0,005	1,35	0,04	0,001	0,083	0,040	0,02	0,01	0,11	0,005

Погрешность определения не превышает 20 %

Структурные особенности тектитов и импактитов

Часто для интерпретации колебательных спектров стекол и других разупорядоченных систем исходным положением является сравнение такой системы с упорядоченной. Для сравнения приведен спектр поглощения плавленого кварца [12]. На ИК-спектрах рассматриваемых стекол (рис. 1) наблюдаются ярко выраженные полосы поглощения в области 900...1100, 700...800, 415...485 см$^{-1}$. Полосы поглощения в области 900...1100 см$^{-1}$для тектитов и импактитов близки к спектру плавленого кварца, однако основной максимум (около 1100 см$^{-1}$) заметно сдвинут в длинноволновую (низкочастотную) область, за счет многокомпонентности стекол.

Полосы поглощения в этой области характерны для всех силикатных стекол, их относят к валентным колебаниям атомов кремния и кислорода в мостиковых связях кремнекислородного тетраэдра [9]. Положение и строение полосы в этой области зависит от степени полимеризации кремнекислородного каркаса. Чем выше степень полимеризации, тем сильнее её смещение в сторону более высоких частот. Таким образом, наиболее высокой степенью связанности тетраэдров (степенью полимеризации) обладает структура плавленого кварца [11], полоса поглощения которого занимает наиболее коротковолновое положение с максимумом (1100 см$^{-1}$). Наиболее близки к идеальной структуре тектиты. В спектрах импактитов наблюдается раздвоение и уширение полосы поглощения, что, возможно, обусловлено изоморфным замещением атомов кремния в тетраэдре на атомы алюминия Известно, что при частичном замещении Si^{4+} на Al^{3+} валентные полосы поглощения перемещаются по направлению к низким частотам. Это объясняется тем, что тетраэдрический слой заполнен по принципу плотнейшей упаковки, поэтому замена Si (с ионным радиусом 0,39 Å) на Al (ионный радиус 0,57 Å) увеличивает размеры тетраэдров.

Увеличение расстояния между центрами ядер при замещении кремния на алюминий и искажение симметрии ближайших кремнекислородных тетраэдров должно изменить и соответствующую частоту поглощения. Так как массы атомов кремния и алюминия мало отличаются, основным фактором, влияющим на смещение полосы в сторону низких частот, является увеличение расстояния (Si, Al) – O, при замещении кремния на алюминий. Таким образом, смещение спектрального положения полос не связано с разрушением сетки стекла, а обусловлено нарушением равновесных валентных углов и длин связей, т.е. изменением ближнего порядка в структуре стекла вследствие быстрой закалки [10]. Полоса поглощения в области 700...800 см$^{-1}$ характеризует колебания кремнекислородных тетраэдров друг относительно друга. Сравнивая спектры в этой области можно сделать вывод, что наиболее упорядоченную структуру имеют плавленый кварц и кислые стекла тектиты. С возрастанием основности стекла и входящего в его состав оксида алюминия полосы поглощения (импактитов) сдвигаются в низкочастотную область и становятся более широкими и размытыми. Полосы поглощения в области 415...485 см$^{-1}$ отнесены к деформационным колебаниям в кремнекислородном тетраэдре [10].

Для тектитов положение полосы деформационных колебаний остается неизменным, близким к плавленому кварцу. Для импактитов полосы размыты, что в очередной раз указывает на неупорядоченность в их структуре вследствие замещения атомов кремния на алюминий и повышения их основности. Импактиты содержат наименьшее количество

Таблица 3. *Содержание микропримесей в тектитах, импактитах и обсидианах, мас. %*

Шифр пробы	U	Th	Ce	La	Eu	Nd	Yb	Lu	Tb	Gd	Sm	Sc
А-81	$8,0\cdot10^{-5}$	$8,1\cdot10^{-4}$	$6,2\cdot10^{-3}$	$3,0\cdot10^{-3}$	$9,8\cdot10^{-5}$	$3,2\cdot10^{-3}$	$2,3\cdot10^{-4}$	$2,9\cdot10^{-5}$	$7,0\cdot10^{-5}$	$5,3\cdot10^{-4}$	$5,5\cdot10^{-4}$	$8,1\cdot10^{-4}$
РИ-1-2	$5,0\cdot10^{-5}$	$7,6\cdot10^{-4}$	$5,2\cdot10^{-3}$	$2,5\cdot10^{-3}$	$8,8\cdot10^{-5}$	$3,9\cdot10^{-3}$	$1,6\cdot10^{-4}$	$2,7\cdot10^{-5}$	$5,6\cdot10^{-5}$	$3,1\cdot10^{-4}$	$4,2\cdot10^{-4}$	$7,6\cdot10^{-4}$
Обсидиан	$2,1\cdot10^{-4}$	$11,2\cdot10^{-4}$	$3,7\cdot10^{-3}$	$2,3\cdot10^{-3}$	$1,1\cdot10^{-4}$	$2,5\cdot10^{-3}$	$1,9\cdot10^{-4}$	$2,8\cdot10^{-5}$	$5,5\cdot10^{-5}$	$5,8\cdot10^{-4}$	$3,4\cdot10^{-4}$	$2,6\cdot10^{-4}$

Погрешность определения не превышает 25 %

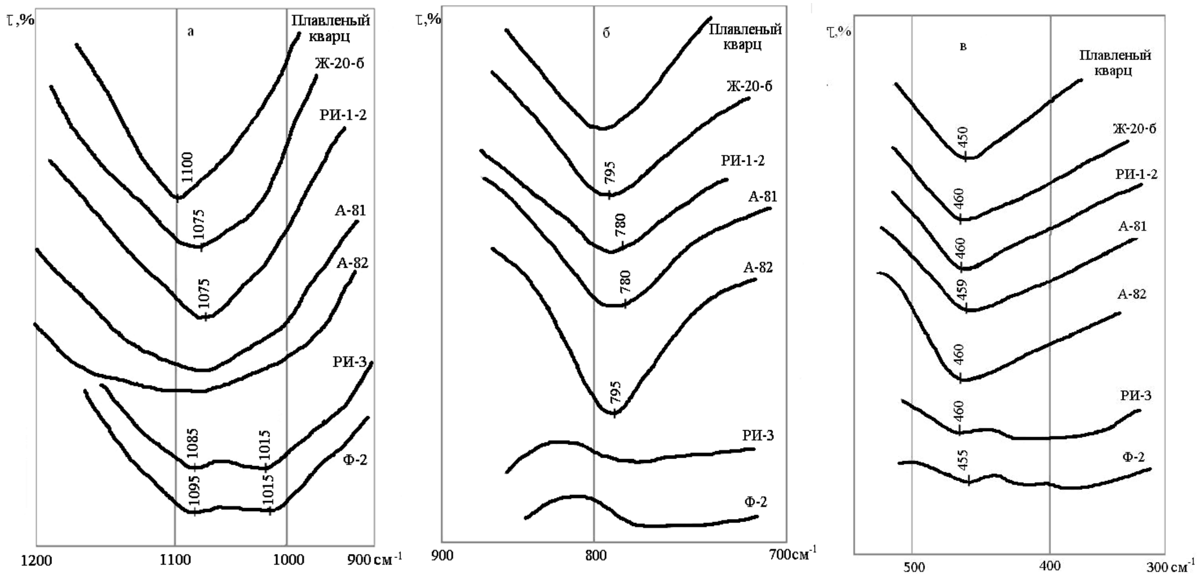


Рис. 1. *ИК-спектры поглощения тектитов и импактитов*

оксидов кремния (около 55 %), но большее число оксидов: Al, Ca, Mg, Na. Ионы этих металлов статистически распределяются в среде кремнекислородного скелета, причем сохраняется местная нейтрализация положительных и отрицательных валентностей [13, 14]. Однако, входя в структуру стекла, катионы металлов так или иначе (изоморфно, электростатически) разрушают её, что и отмечается при изучении ИК-спектров (уширение, раздвоение полос поглощения, уменьшение интенсивности и сдвиг пиков в низкочастотную область относительно полос поглощения плавленого кварца, обладающего наиболее упорядоченной структурой).

Электронный парамагнитный резонанс в тектитах и импактитах

В спектрах электронного парамагнитного резонанса импактитов зарегистрировано наличие парамагнитных центров, связанных с ионами Fe^{3+} (рис. 2). Ионам железа в стеклах по данным [15] приписываются резонансные линии с эффективными *g*-факторами 4,35; 3,8; 3,1; 2,4; 2,3; 2,0. Парамагнитные центры с *g*-фактором больше двух, относятся к ромбически- и аксиально-искаженным тетраэдрическим позициям, для которых характерна относительно высокая степень ковалентности связи с кислородом. Центры с g=2,3 характеризуются более ионным характером связи с кислородом и относятся к внутренним тетраэдрам. Резонансная линия с g=2,0 принадлежит ионам Fe^{3+} в окси-ально-искаженных октаэдрических позициях [15]. Появление *g*-фактора, близкого к двум, может быть связано с появлением неупорядоченных структур в системе центров Fe^{3+}.

Спектр стекла, характеризующийся интенсивной асимметричной линией с *g*-фактором 2,0, обусловлен присутствием Fe^{3+} в октаэдрической координации. Ассиметрия сигнала связана с группировкой $[Fe^{3+}\ O_{6/2}]$ с различной степенью искажения их симметрии. Увеличение *g*-фактора связывают с появлением тетраэдрических комплексов $[Fe^{3+}\ O_{4/2}]^{+}$. Анализируя данные ЭПР с позиции кислотно-основных искажений можно предположить, что накопление в стекле группировок основного характера типа $[Al\ O_{4/2}]^{+}$ и уменьшение группировок кислотного типа $[Si\ O_{3/2}]^{+}$, $[O\ Si\ O_{3/2}]^{-}$ повышает основность стекла, вызывая повышение концентрации Fe^{3+}. В данном случае наблюдается конкуренция за слабосвязанный кислород между катионами железа и алюминия. Нехватка кислорода для осуществления перехода $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$ предопределяет присутствие ионов железа в двухвалентной форме. В результате проведенных исследований следует заключить, что в тектитах, в отличие от импактитов, полностью отсутствуют парамагнитные центры, это связано с различием природы их образования.

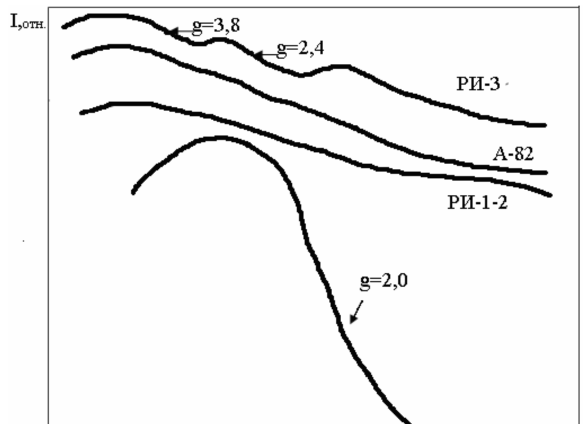


Рис. 2. *Спектры ЭПР тектитов и импактитов*

Заключение

Тектиты и импактиты отличаются от магматических пород избытком SiO_2 и Al_2O_3 и недостатком оксидов калия и натрия – такая потеря летучих соединений возможна в местах падения метеоритов, где локально развиваются высокие температуры и щелочи испаряются. При таких температурах происходит восстановление металлов (преобладает Fe^{2+} над Fe^{3+}), Испарение легколетучих компонентов приводит к идеализации тетраэдров и при высоком содержании кремния делает тектиты близкими по структуре к кварцевому стеклу, с его аномально-низким термическим расширением и высокой теплопроводностью. Тектиты сохранились при закалке благодаря своей высокой теплопроводности и малому термическому расширению, которые обусловлены высоким содержанием кремния и малым щелочей. Отличие тектитов от импактитов заключается в разных условиях их проплавления. Тектиты, безусловно являются уникальными объектами связанными с космическими явлениями, предположительно с падением крупных метеоритов, комет либо астероидов и могут быть использованы в качестве индикаторов «астроблем». По полям их рассеяния можно судить о месте, времени и масштабах случившихся катастроф.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взрывные кратеры на Земле и планетах / Под ред. К.П. Станюковича. – М.: Мир, 1968. – 266 с.
2. Железняков А.А. Энциклопедия космонавтики. – М.: Мир, 2005. – 350 с.
3. Дмитриев Е.В. Появление тектитов на Земле // Природа. – 1988. – № 4. – С. 34–36.
4. Изох Э.П., Ле Дык Ан. Тектиты Вьетнама. Гипотеза кометной транспортировки // Метеоритика. – 1983. – Вып. 42. – С. 158–169.
5. Фельдман В.И. Импактиты – горные породы астроблем // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 9. – С. 67–74.
6. Маракушев А.А. Импактиты. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 240 с.
7. Флоренский П.В., Диков Ю.П. Генезис тектитов – причина единства их состава и структуры // Геохимия. – 1981. – № 6. – С. 809–819.
8. Скублов С.Г., Тюгай О.М. Геохимия импактных стекол кратера Жаманшин (по данным ионного микрозонда) // Геохимия. – 2005. – № 7. – С. 779–785.
9. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
10. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. – М.: Химия, 1972. – 304 с.
11. Левитан М.А., Свешникова Е.В. Результаты исследования вулканических стекол методом инфракрасной спектроскопии // Океанология. – 1980. – Т. 20. – Вып. 2. – С. 350–355.
12. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 175 с.
13. Райхлин А.И., Решетняк Н.Б. Микроструктура импактных стекол и тектитов по данным ИК-отражения и малоуглового рентгеновского рассеяния // Метеоритика. – 1987. – Вып. 46. – С. 136–140.
14. Фельдман В.И., Коротаева Н.И., Свешникова Е.В. Инфракрасные спектры тектитов, импактитов и обсидианов // Известия АН СССР. Сер. Геологическая. – 1983. – № 2. – С. 96–100.
15. Радченко Ю.С., Левитский А.И., Уголев И.И. Исследование стекол и глазурных покрытий системы R_2O-RO-$Fe_2O_3(FeO)$-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 методом ЭПР // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70. – № 6. – С. 726–730.